

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-242055

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00		B		
D 2 1 H 19/38				
19/44				
			D 2 1 H 1/ 22	B
			1/ 28	Z
			審査請求 未請求 請求項の数7	O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-33696

(22)出願日 平成6年(1994)3月3日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 関根 幹也

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 古川 彰

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 加藤 真

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 透明性および光沢に優れたインキジェット用被記録材

(57)【要約】

【目的】 インキジェット被記録材としてインキ吸収性に優れた高品位の画像を与え、かつ高光沢、高透明性であり耐水性に優れた被記録材を与える。

【構成】 支持体上に、4級アンモニウム塩基を有する水溶性ポリマーを含むインキ吸収層を有し、該インキ吸収層の上面に、シリカ微粒子と、該シリカ微粒子に対して重量で10%以上150%以下の割合で水に不溶性でありかつアルコールに可溶性であるポリマーを含む塗液を、該ポリマーが0.3g/m²を越えない範囲で、かつ該シリカ微粒子が前記インキ吸収層全表面積の5%以上50%以下の範囲の被覆率で存在するように塗布してなることを特徴とするインキジェット記録用被記録材。

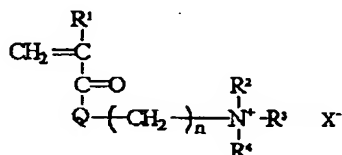
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、4 級アンモニウム塩基を有する水溶性ポリマーを含むインキ吸収層を有し、該インキ吸収層の上面に、シリカ微粒子と、該シリカ微粒子に対して重量で 10 % 以上 150 % 以下の割合で水に不溶性でありかつアルコールに可溶性であるポリマーを含む塗液を、該ポリマーが 0.3 g/m² を越えない範囲で、かつ該シリカ微粒子が前記インキ吸収層全表面積の 5 % 以上 50 % 以下の範囲の被覆率で存在するように塗布してなることを特徴とするインキジェット記録用被記録材。

【請求項 2】 請求項 1 において、シリカ微粒子が平均粒子径 1 ミクロン以上 5 ミクロン以下であることを特徴とする被記録材。

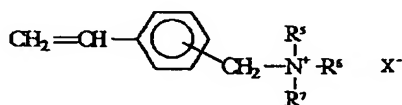
【請求項 3】 請求項 1 における 4 級アンモニウム塩基を有する水溶性ポリマーが、化 1、化 2、または化 3 から選ばれるモノマーを少なくとも重合して得られる水可溶性ポリマーであることを特徴とする被記録材。

【化 1】



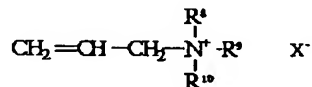
(化 1 中、R¹ は水素またはメチル基を表し、Q は酸素もしくは NH 基を表す。R²、R³、R⁴ はメチル基またはエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。X はハロゲンイオンまたはスルホン酸アニオン、アルキルスルホン酸アニオン、酢酸アニオン、アルキルカルボン酸アニオンを表す。n は 2 または 3 の整数を表す。)

【化 2】



(化 2 中 R⁵、R⁶、R⁷ はメチルまたはエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。X は化 1 中の X と同じである。)

【化 3】

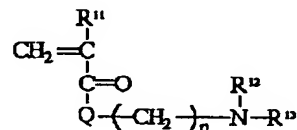


(化 3 中 R⁸、R⁹、R¹⁰ はメチル、エチルまたはアリル基を表し、同じであっても異なってもよい。X は化 1 中の X と同じである。)

【請求項 4】 請求項 1 または 3 において 4 級アンモニウム塩基を有する水溶性ポリマーが化 1、化 2、化 3 から選ばれるモノマーを 10 ~ 50 重量部と化 4 で表され

るモノマーを 1 ~ 30 重量部、さらに水可溶性モノマーとしてアクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドンから選ばれるモノマーを 20 ~ 80 重量部の範囲で共重合することで得られる水溶性ポリマーであることを特徴とする被記録材。

【化 4】



(化 4 中 R¹¹ は水素またはメチル基を表し、R¹²、R¹³ はメチル基またはエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。Q は酸素または NH 基を表す。n は 2 または 3 の整数を表す。)

【請求項 5】 請求項 1、3 または 4 において 4 級アンモニウム塩基を有する水溶性ポリマーとともにエポキシ硬化剤を添加することで 3 次元架橋したインキ吸収層を形成することを特徴とする被記録材。

【請求項 6】 請求項 1 においてインキ吸収層が該 4 級アンモニウム塩基を有するポリマー以外にシリカ等の無機微粒子を 10 重量部以上の割合で含有せず、該インキ吸収層単独の表面光沢が JIS 規格による角度 60 度で測定した光沢度が 30 以上であることを特徴とする被記録材。

【請求項 7】 請求項 1 において、シリカ微粒子とともに含まれる水に不溶性でありかつアルコールに可溶性であるポリマーが、ポリ酢酸ビニルおよびその共重合体、アセタール樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体、アルコール可溶性ナイロン、ポリヒドロキシエチルメタクリレートおよびその共重合体、ポリヒドロキシプロピルメタクリレートおよびその共重合体、ポリメタクリル酸およびその共重合体、ポリジアセトンアクリルアミドおよびその共重合体から選ばれるポリマーであることを特徴とする被記録材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はインキジェット記録方式を利用した水性インキに対する記録媒体に関するものであり、特に紙、樹脂コート紙、フィルム等を支持体とするインキジェット記録用被記録材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年インキジェット記録装置の高速化や記録画像の高精細化、フルカラー化に伴い被記録材に対する品質要求はますます厳しいものになってきている。さらにフルカラー記録用に開発されている各種インキ

ジェットプリンターの中には画質的に従来の銀塩写真方式によるカラー画像に匹敵するまでの高精細な画像を出力できる性能の機種が開発されてきており、被記録材としては銀塩カラーペーパー並の高光沢を有するものも開発が切望されている。あるいはOHPフィルムとして透明性が高くかつ画像品質の良好な被記録材の要求も切実である。

【0003】インキジェット用被記録材にたいする基本的要求性能としてはインキドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インキの吸収容量が大きくかつ吸収速度が速いことからインキドットが重なった場合においてもインキの流れだしやにじみが生じないことが必要であり、さらにインキドットの形状がなめらかで周辺がぼやけないことが要求される。特にカラー記録の場合においては通常4色のインキを使用して各色インキが極めて短時間のうちに被記録材上にインキドットとして打ち込まれ、インキに対する被記録材の吸収容量および吸収速度が不十分な場合にはインキが被記録材表面であふれ、インキ同士が不均一に混ざり合った形で画像が形成される現象が生じ問題となる。従来インキジェット用被記録材としては例えば特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、同64-11877号公報等に見られるシリカ等含珪素顔料を水系バインダーとともに紙表面に塗工して得られる被記録材が提案されているが、これらの例で用いられているシリカ等の顔料微粒子は吸油量が大きくこれらを使用した被記録材は一般にインキの吸収容量および吸収速度の点ではある程度のレベルに達するものであるが、シリカ等の無機顔料を多量に塗工層中に導入する必要があることから被記録材自体の表面光沢が低下しかつカラー記録の場合に要求される色調の鮮やかさが失われるという欠点を有する。さらにこうした塗工層自体の透光性は低く透明フィルム上に同様な塗工層を設けた場合にはOHP用としては使用出来ない程度に不透明な被記録材となる問題があった。光沢および透明性を改善する目的でシリカに替えてコロイダルシリカを使用すると先の特開昭56-157号公報本文中に記載されているようにインキの吸収性を悪くするため好ましくない。あるいは、特開平3-215082号、同4-67986号、同5-32037号公報等に記載されるように微細なアルミナゾルを水溶性バインダーとともに支持体表面に塗工することで透明性を有する被記録材を形成する方法が記載されているが、塗工層中におけるアルミナゾル（擬ペーナイト）のバインダーに対する比率を高めないとインキ吸収性が劣る問題があり、こうした顔料比率の高い塗工層は塗布乾燥の際塗膜のひび割れが非常に発生しやすく、かつ塗工量も平米あたり20g/m²程度でなければインキ吸収容量が充分でないため厚膜塗布

が必要であることからさらに実製造における乾燥条件のコントロール等が困難となる問題がある。さらに塗膜強度が弱いためインキジェット記録した表面が擦られることで容易に画像が剥離する問題や、印字後にカールが発生しやすいという種々の問題があることに加え透明性の点でも未だ不十分である。

【0004】透明性を高めOHPシートとして使用可能な程度の透光性インキ吸収層を形成するためには上記のような種々の無機顔料は使用しないか使用しても添加量は少量に限られてくることからインキ吸収性はもっぱら使用するバインダーに頼らざるを得ない。従来こうした用途に使用されるバインダーの例としては、例えば特開昭57-38185号、同62-184879号公報等に記載されるようなポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、特開60-168651号、同60-171143号、同61-134290号公報に記載されるようなポリビニルアルコールを主体とするバインダー、あるいは特開昭62-220383号公報に示されるカルボキシル基を有するアクリル系ポリマー、特開平4-214382号公報等に示されるポリビニルアセタール系ポリマー、特開平4-282282号、同4-285650号公報に記載されるような架橋性アクリル系ポリマー等種々のインキ吸収性ポリマーが提案されているがこれらはいずれもインキ吸収性と塗工皮膜自体の耐水性を両立させることが困難であり、記録画像を水洗すると容易に洗い流されてしまう問題があった。さらにカラー画像記録においてはインキ吸収容量および吸収速度の点で未だ不十分であり、被記録体表面での各色インキの不均一な混合が生じるため特にべた画像を記録した場合に著しい濃度むらを発生する問題があった。

【0005】インキ吸収速度とインキ吸収容量を単一の被記録層にもたせることが困難である場合には両者の機能を分離した形で、それぞれインキ透過層およびインキ受容層として2層化する方法が例えば特開昭62-140878号、同62-152779号、同62-222885号、同62-222886号、同64-55276号、同64-55277号、同平2-55185号公報等に示されているが、透光性および表面光沢を確保するためにはいずれの層においても無機顔料等の添加は制限されるためこうした場合においてもバインダー自体のインキ吸収性が同様に問題となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のようないずれの例においても例えば高速カラー記録の場合のように多数のインキドットが高速で被記録材表面に印字されるような場合にはインキ吸収速度およびインキ吸収容量の両方を満足させ、かつ表面光沢に優れ透光性を有する被記録材は見いだされなかった。本発明が解決しようとする課題は高い光沢を有し、かつ透明性に優れた被記録材を提

供できることを課題とし、さらに多色カラー記録においても優れた印字品質を示すと共に記録画像の耐水性を従来以上に高めることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下に述べる本発明により達成される。即ち、紙、樹脂被覆紙（写真用原紙のようなポリエチレンで表面を被覆した紙等）、フィルム等の支持体上に、4級アンモニウム塩基を有する水溶性ポリマーを含むインキ吸収層を有し、該インキ吸収層の上面に、シリカ微粒子と、該シリカ微粒子に対して重量で10%以上150%以下の割合で水に不溶性でありかつアルコールに可溶性であるポリマーを含む塗液を、該ポリマーが0.3g/m²を越えない範囲で、かつ該シリカ微粒子が前記インキ吸収層全表面積の5%以上50%以下の範囲の被覆率で存在するように塗布してなることを特徴とするインキジェット用被記録材を形成することで目的とするインキ吸収性および印字品質に優れた被記録材が得られる。

【0008】上記4級アンモニウム塩基を有する水溶性ポリマーは基本的に水溶性が高くインキを吸収し内部に保持する能力を有するものであるが、インキ中の染料として通常酸性染料や直接染料のように分子内にスルホン酸基を有する染料が使用されることから、上記4級アンモニウム塩基との間でスルホン酸アンモニウム塩の形で結合を生じ染料が上記水溶性ポリマーに結合し不溶化されることが特徴である。このため印字画像は耐水性の良好なものとなり、従来よりこうした4級塩タイプのポリマーは染料定着剤として単独ではなく他のポリマー、顔料等とともに添加剤的に使用されてきた。本発明ではこうした染料定着作用を有するポリマーを従来どうり他のポリマーと併用する形で使用してもよいが、むしろ染料定着剤としての4級アンモニウム塩基を有するポリマーをインキ吸収のためのメインのバインダーとして使用することで一層の染料定着作用の増大が得られることで非常に好ましいことを見いだした。即ち、インキ液滴がこうしたポリマー表面に着弾するとインキ中の染料はほぼ瞬間的に4級アンモニウム塩基と反応しポリマーに定着されるため特にフルカラー記録のように複数のインキ染料が隣接して表面に打ち込まれる場合においても速やかに各色染料が定着されることから記録画像の解像度が高いというメリットを有する。こうした定着作用は従来より良く知られたものであったが、4級アンモニウム塩基を有する水溶性ポリマーは空気中の水分を吸収してべたつきやすくなることから他のポリマーやシリカ等の無機顔料を併用しべたつきあるいはブロッキングを防止することが必要であった。このことで本来のインキ定着作用が弱められることと皮膜の光沢や透明性が損なわれるといった問題が解決されずにいたのが現状である。ブロッキングの防止として、シリカ等無機顔料や有機ポリマー微粒子をこうしたインキ吸収層中に直接導入し、表面

に適度に凹凸を与えることで改善することが盛んに行われるが、表面光沢および透明性を損なわない程度にこうしたいわゆるマット化剤を導入するには必然的に導入量は低いレベルにとどめなければならず、こうした場合通常マット化剤自体の表面もバインダーポリマーに覆われてしまうことから上記4級塩タイプのように吸湿性の高いポリマーをメインのバインダーとして使用した場合にはブロッキングをこうした方法で防止するのはきわめて困難であった。

10 【0009】本発明ではこうした極めてブロッキングを起こし易いような4級塩タイプポリマーをインキ吸収のためのバインダー成分として使用する際に、このポリマーを含む層中にマット化剤としてのシリカ微粒子を直接導入するのではなく、この層とは分離した形でこの層の上面にシリカ微粒子を散布することで非常に有効にブロッキングを防止できることを見いだした。

【0010】さらに重要な効果として、このような方法で表面にシリカ微粒子を導入することでインキ吸収層表面のインキに対する濡れ性が飛躍的に向上し、複数のインキドットが隣接して表面に着弾した場合にもインキ液滴同士が均一に接合し濃度分布のない均質な画像濃度を与えるという好ましい効果を発揮する。即ち、インキが着弾する表面におけるインキに対する濡れ性が悪い場合にはインキドットが適度に広がらず部分的にインキドット同士が接合した部分と独立した部分を生じ、結果として濃度むら、べたむらを生じる問題が起こる。従って、表面のインキに対する接触角を小さくし、特にインキドットが隣接して表面に打ち込まれる場合には積極的にインキドット同士の融合を生じせしめることで濃度分布がなくかつ高い発色濃度を示すことができ好ましい。

30 【0011】こうしたシリカ微粒子は被記録材の表面においてランダムに存在し、シリカ微粒子の大きさが1ミクロン以上の場合には全表面積の1%以上を占める割合で存在するときにはじめて良好なブロッキング防止作用を示し、さらに5%以上を占める場合にインキに対する接触角を低下させ画像濃度分布をなくし均一なべた画像を与える。この際各シリカ微粒子は互いに凝集せず分離した状態もしくはシリカが集合した100ミクロン以下の島状部分が表面にランダムに分布していることがその効果を最もよく発揮するものであり、部分的にシリカ微粒子が100ミクロン程度以上集まった状態で密集している場合には表面光沢の著しい低下とシリカ微粒子の存在しない表面においてインキに対する接触角を低下させる作用が現れないため好ましくない。さらにシリカ微粒子が被記録材表面の全表面積の50%以上を占めるような場合には接触角低下によるべたむら改良効果はあるものの表面光沢が著しく低下しかつ透明性も非常に低下する問題が発生するため本発明の目的とする高光沢、高透明な被記録材を得るためにはこうしたシリカ微粒子は全表面積の5%以上50%以下が好ましく、さらには5%

以上2.5%以下の表面被覆率であることがべたむらを防止しつつ高光沢、高透明性を確保するために非常に好ましい範囲である。さらに表面被覆率が1.8%以下である場合には表面のシリカ微粒子の存在による光沢の低下は目視ではほとんど認められない程度まで光沢を保持できることから極めて好ましい。尚、表面のシリカによる被覆率は平均粒径と塗布量の数値から、 $1.5 \times (\text{塗布量}) / (\text{粒子半径})$ の式から容易に計算されるものであり、例えば平均粒子径3ミクロンのシリカ粒子を0.3 g/m²の塗布量で表面を覆った場合の被覆率は約10%である。

【0012】本発明では表面にシリカ微粒子を散布した形態を有する被記録材を与えるものであるが、シリカ微粒子を使用する目的は一般に分散がきわめて容易であり、分散安定性が良好であることからこうした微粒子を含む液を塗工し乾燥した場合にも粒子同士が独立した形で表面に塗布され凝集形態をとりにくいことがメリットとして挙げられる。シリカ微粒子が凝集し、著しい場合には表面に層状に微粒子層が形成されれば、この部分におけるインキ吸収性は高いもののシリカ微粒子間の間隙にインキが毛细管現象により浸透し、ドットが広がりすぎるため解像度の低下を招き、あるいはドット形状が不均一になり画質の劣化を引き起こすため好ましくない。従ってシリカ微粒子は連続層を形成していないことがきわめて重要であり、仮に数100個程度以下の複数の粒子がより集まっている場合においてもこの部分の大きさは100ミクロン程度以下であることが必要であり、さもなければ画像にむらを生じる問題が発生するため、シリカ微粒子は離散的もしくは海一島的に表面に分布し、下層のインキ吸収層の表面が全体の少なくとも50%を

越えて露出していることが極めて重要である。

【0013】本発明で使用するシリカ微粒子は単独で被記録材表面に散布しブロッキング防止およびべたむら改善の目的を達成することは可能であるが表面との接着が弱いため表面が擦られると簡単にシリカ微粒子が脱落してしまうため永続的なブロッキング防止、べたむら改善が行われず、さらに表面を指で触った場合に粉っぽさ等違和感を感じるため好ましくない。このためシリカ微粒子とともにこれの接着剤としてのアルコール可溶性ポリマーを添加することが好ましい。

【0014】ここでアルコール可溶性ポリマーを選択する理由の一つとしては、インキジェット記録に使用される水系インキ中にはノズルの目詰まり防止等を目的としてグリセリンやエチレングリコール等の高沸点アルコールや種々のアルコール等の溶剤が添加されていることが多く、被記録材は水性インキ中の水だけでなくこうしたアルコール成分に対する親和性を有しかつこれらを吸収する必要がある。インキ吸収層自体は水性インキの大部分を占める水を吸収する必要があるがこれと同時にアルコール成分を有効に吸収することも要求されるわけであ

るが両者を同時に効率よく吸収できる素材の選択はきわめて限られてくるため本発明に示すように、インキ液滴が着弾する表面にアルコール可溶性ポリマーを添加しておくことで印字直後にインキ中のアルコールをある程度吸収することからきわめて好ましい。さらに、こうしたアルコール可溶性ポリマーはインキに対する親和性が高く、このことでインキ液滴が着弾した瞬間におけるインキドットの広がりを適度にコントロールし、このことで隣接して打ち込まれたインキドット同士が適度に融合しべた部や画線の濃度むらを解消するというきわめて好ましい結果が得られる。

【0015】さらに、上記アルコール可溶性ポリマーが同時に水不溶性である場合には記録画像の耐水性が非常に向上することからきわめて好ましい。被記録材の表面にこうした水不溶性でありかつアルコール可溶性であるポリマーを該シリカ微粒子とともに表面に塗設することで画質の飛躍的に向上した高耐水性の被記録材が得られる。

【0016】この目的で使用する水不溶性でアルコール可溶性ポリマーとしては特に制限はないがシリカ微粒子に対し10%以上150%以下の重量比で添加することで微粒子が被記録材表面に固定化され摩擦等によっても微粒子が該表面から脱落することがないため各種水不溶性でアルコール可溶性のポリマーが使用出来る。この場合微粒子に対して10重量%未満では接着剤としての効果はなく粒子は簡単に脱落するため好ましくなく、逆に150重量%を越える割合で使用すると粒子の周囲にこうしたポリマーの層を形成しこの部分でのインキ吸収性やインキ定着性が阻害されることから好ましくない。さらに同様の理由でこうした接着用ポリマーはこれ自体平米当り0.3gを越えない範囲で使用する必要があるであり、これを越える塗布量では表面にこうしたポリマーによる層が形成されやすくインキ定着、吸収を阻害し画像に悪影響を与えることから好ましくない。

【0017】上記水不溶性かつアルコール可溶性ポリマーとしては種々の構造のポリマーが使用可能であり、構造の差異によるアルコールへの親和性の程度、画質向上への影響等が微妙に異なる。一方で、市販インキジェットプリンターに使用される水性インキとしても極めて多種の組成を有するインキが使用されており要求される画像品質もそれぞれ異なることから実際には適用しようとするプリンターに合わせ込んだ最適のポリマーが選択される。

【0018】こうしたシリカ微粒子を被記録材表面に接着するためのポリマーとしては上述のように各種水不溶性かつアルコール可溶性ポリマーが好ましく使用されるがこれらのポリマーはインキ中のアルコールに対して親和性を有するためインキを弾くことがなく画像品質の向上に寄与するとともに水に不溶性であることから表面にシリカを接着した際のシリカ粒子が耐水化され、画像記

録後も耐水性に優れたシリカ表面層を有することから例えば水洗後においても良好なブロッキング防止作用を示し極めて好ましい。特にこうした水不溶性かつアルコールに可溶性であるポリマーとしては、ポリ酢酸ビニルおよびその共重合体、アセタール樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体、アルコール可溶性ナイロン、ポリヒドロキシエチルメタクリレートおよびその共重合体、ポリヒドロキシプロピルメタクリレートおよびその共重合体、ポリメタクリル酸およびその共重合体、ポリジアセトンアクリルアミドおよびその共重合体から選ばれるポリマーであることが良好な画質を示しかつ画像の耐水性を高めることから特に好ましい。これ以外のポリマーで疎水性が高い油性ポリマー等を使用した場合には水性インキを反発し画像むらを生じる場合があるため好ましくない場合がある。こうしたポリマーを平米0.3gを越えて塗布した場合にはポリマーの種類に関わらずインキ中の染料の一部がこのポリマーに吸収されるため染料定着性が損なわれることもあり好ましくない。さらには平米当たり0.1g以下の範囲で最も良好な結果を与える。

【0019】シリカ微粒子としては平均粒子径が1ミクロン以上5ミクロン以下のものが好ましく使用される。平均粒子径が1ミクロン未満である場合には表面に凹凸を与える効果が小さくブロッキング防止効果自体が小さいため、ブロッキングを防止するためには表面積の50%を越える割合で塗布する場合があるため光沢の低下および透明性の低下を招き好ましくない。また平均粒子径が5ミクロンを越える微粒子を使用した場合には表面のざらつきが顕著となり、また画像の解像度にも影響を与える場合があることからその使用量は微量に限られ、場合によっては表面積（被覆率）の1%を下回る場合がありブロッキング防止効果が不十分である場合が生じる。従って、使用する微粒子の粒子径分布としては1ミクロンから5ミクロンの範囲に少なくとも全体の50%以上がほぼ収まっている場合が好ましく1ミクロン未満の小粒径の粒子が多数混在するとブロッキング防止性が低下したり光沢、透明性が低下する場合があり、また5ミクロンを越える大粒径の粒子が多数混在すると表面がざらついたり解像度に悪影響を与える場合があるため好ましくない。

【0020】本発明で使用されるシリカ微粒子はインキ中の染料を若干吸収するもののシリカ自体の表面存在量自体が非常に僅かであり、さらにこうした微粒子を表面につなぎとめる役割を果たす上記のアルコール可溶性ポリマーもその使用量が非常に微量であることからこの部分に吸収される染料の量もきわめて僅かであるため画像および染料定着性等には何等悪影響を与えないことが特徴である。

【0021】被記録材表面に上記のようなシリカ微粒子および水不溶性かつアルコール可溶性ポリマーからなる

構成でオーバーコート設けることで本発明の目的は達成されるが、さらにこうしたオーバーコート中に種々の目的で他の成分を導入してさらに特性を改良することも可能である。例えば各種コロイダルシリカ、アルミナゾル、ポリマーラテックス、各種金属塩、金属酸化物等の添加による表面オーバーコートによる特性の改良も可能であるが、これら添加物の量は上記シリカ粒子に対してこれ以下の量を添加することが好ましく、シリカ粒子を上回る量を添加した場合には光沢、透明性の低下等好ましくない影響が生じることがあるため好ましくない。

【0022】上記のように分散したシリカ微粒子によるブロッキング防止およびべたむら改善を行えばその下方に4級アンモニウム塩基を有する水溶性ポリマーを含むインキ吸収定着層を設けることで本発明の目的は基本的に達成されるわけであるが、このような4級アンモニウム塩基を有するポリマーとしては例えば前記化1、化2もしくは化3から選ばれるモノマーを少なくとも使用して得られる水溶性ポリマーであることが好ましい。

【0023】化1中、 R^1 は水素またはメチル基を表し、 Q は酸素もしくは NH 基を表す。 R^2 、 R^3 、 R^4 はメチル基またはエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。 X はハロゲンイオンまたはスルホン酸アニオン、アルキルスルホン酸アニオン、酢酸アニオン、アルキルカルボン酸アニオンを表す。 n は2または3の整数を表す。化2中 R^5 、 R^6 、 R^7 はメチルまたはエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。 X は化1中の X と同じである。化3中 R^8 、 R^9 、 R^{10} はメチル、エチルまたはアリル基を表し、同じであっても異なってもよい。 X は化1中の X と同じである。

【0024】化1で示されるモノマーのうち好ましい化合物としては、たとえば、 N 、 N -ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、 N 、 N -ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、 N 、 N -ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、 N 、 N -ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、 N 、 N -ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、 N 、 N -ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、 N 、 N -ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドおよび N 、 N -ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルプロマイド、エチルプロマイド、メチルアイオダイドあるいはエチルアイオダイドによる4級化物、または、それらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩あるいはアルキルカルボン酸塩を挙げることができる。この中で特に好ましい化合物としては、たとえば、トリメチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-（アクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-（アクリロイルオキシ）

シ) エチルアンモニウム クロライド、トリメチル-3- (メタクリロイルオキシ) プロピルアンモニウム クロライド、トリエチル-3- (メタクリロイルオキシ) プロピルアンモニウム クロライド、トリメチル-2- (メタクリロイルアミノ) エチルアンモニウム クロライド、トリエチル-2- (メタクリロイルアミノ) エチルアンモニウム クロライド、トリメチル-2- (アクリロイルアミノ) エチルアンモニウム クロライド、トリエチル-2- (アクリロイルアミノ) エチルアンモニウム クロライド、トリメチル-3- (メタクリロイルアミノ) プロピルアンモニウム クロライド、トリエチル-3- (メタクリロイルアミノ) プロピルアンモニウム クロライド、トリメチル-3- (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウム クロライド、トリエチル-3- (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウム クロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-2- (メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウム クロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-2- (メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウム クロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-3- (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウム クロライド、トリメチル-2- (メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウム プロマイド、トリメチル-3- (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウム プロマイド、トリメチル-2- (メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウム スルホネート、トリメチル-3- (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウム アセテートなどを挙げることができる。

【0025】化2で示されるモノマーの好ましい例としては、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウム クロライド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウム クロライド、トリエチル-p-ビニルベンジルアンモニウム クロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウム クロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-p-ビニルベンジルアンモニウム クロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-p-ビニルベンジルアンモニウム クロライド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウム プロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウム プロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウム スルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウム スルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウム アセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウム アセテートなどを挙げることができる。

【0026】化3で示されるモノマーの好ましい例としては、ジアリルジメチルアンモニウム クロライド、ジアリルジエチルアンモニウム クロライド、ジアリルジメチルアンモニウム プロマイド、ジアリルジメチルアンモニウム スルホネート、ジアリルジメチルアンモニウム アセテートなどを挙げることができる。

【0027】化1、化2または化3で示される4級アン

モニウム塩基を水溶性ポリマー中に導入することでこれをインキ吸収層中に含む場合に優れた染料定着作用を示し好ましく使用することが出来る。こうした4級塩タイプポリマーは他のシリカ等の顔料あるいは他の水溶性ポリマー等と併用する形でインキ吸収層を形成しても良いが顔料を併用する場合は透明性および光沢を損なわない範囲で少量の添加に限られる。また他の水溶性ポリマー等を併用する場合には4級塩タイプポリマーの層中での濃度が低下し染料定着機能が充分に発揮出来ない場合があることから他のポリマーの使用も少量もしくは用いない系がより好ましい。

【0028】さらに上記4級塩タイプポリマーとしては化1、化2もしくは化3で示されるモノマー単位を重合体中に10~50重量部の範囲内で含まれるものが特に好ましく、この範囲の含有率で染料定着性およびインキ吸収性が最も好ましく発揮され、これ以外の範囲では染料定着性が低下する問題や、皮膜のべたつきが極端に悪化したり皮膜自体の耐水性が劣る場合があるため好ましくない場合がある。さらに、化1~化3から選ばれるモノマー単位に加えて前記化4で示されるモノマー単位を1~30重量部の範囲で共重合させることで皮膜の光沢、支持体との接着性、カール防止等の性能をさらに高めることが出来るため非常に好ましい。

【0029】化4中R¹¹は水素またはメチル基を表し、R¹²、R¹³はメチル基またはエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。Qは酸素またはNH基を表す。nは2または3の整数を表す。化4で示されるモノマーの好ましい例としては、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等が挙げられる。

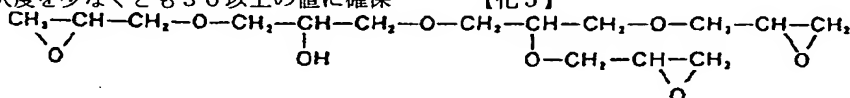
【0030】これらモノマー単位にさらにアクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、N-ビニルピロリドンから選ばれるモノマーを20~80重量部の範囲で共重合することで、該4級アンモニウム塩基を有するポリマー自体のインキ吸収容量、インキ吸収速度を高め、さらにインキドット径を適度の大きさに調節したりべた部の印字むらを解消するなど極めて好ましい性質を付与する。こうしたモノマー単位の該4級塩タイプポリマー中での使用量が20重量部以下ではこうした好ましい効果が認め難く、また80重量部以上では4級塩基のポリマー中での濃度が低下しインキ定着性機能が低下する場合がある。

【0031】また上記4級塩タイプポリマーとしては上記モノマー単位に加えて種々の共重合可能なモノマーを導入することも出来るが上記各モノマー単位の導入によ

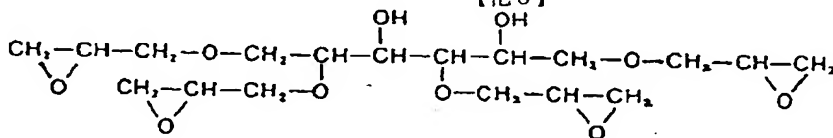
【００３２】特に上記の４級塩タイプポリマーは実質単独でインキ吸収層を形成し、こうしたポリマー自体がインキ吸収性およびインキ定着性を同時に満足する点で非常に好ましい。シリカ等無機顔料の添加や他のポリマーの併用は行わないか使用せざるを得ない場合においても最小限にとどめることが好ましく４級塩タイプポリマーに対して通常１０％以下の範囲にとどめるのが光沢、透明性を損なわないために好ましい。特に光沢度の高い被記録材を得るためにはインキ吸収層自体の表面光沢を高いレベルに構成する必要がある、ＪＩＳ規格による光沢度の測定方法において６０度の角度で測定した光沢度が少なくとも３０以上の値を示すことで光沢感のある被記録材が得られる。さらにはインキ吸収層自体の光沢度が７０以上の場合に光沢感が一段と増し、このインキ吸収層の上にさらに上述のようにシリカ微粒子を接着用ポリマーとともに散布しても光沢感の大きな低下は認められないことから極めて好ましい。即ち表面にシリカ微粒子が存在することである程度の光沢度の低下はやむを得ないが、被記録材としての表面光沢がおおよそ２０以上であれば目視では光沢感を確認できるためこうした被記録材の表面光沢を少なくとも２０以上に保つためにはインキ吸収層自体の光沢度を少なくとも３０以上の値に確保

【0033】但し、上記4級塩タイプポリマーを架橋し耐水性を一段と高め、一方でインキ吸収容量を向上させるために種々の硬化剤を添加することはきわめて好ましく、こうした目的で使用する硬化剤としては化5～化13で示されるようなエポキシ系硬化剤が好ましく使用される。特に4級塩タイプポリマー中に化4で示されるようなアミノ基を導入しておくことでエポキシ硬化剤に対する架橋点として有効に作用し効率よく3次元架橋された耐水性のある皮膜を与える点で特に好ましい。エポキシ硬化剤の該4級塩タイプポリマーに対する添加割合はポリマーに対して1～30重量部の範囲で添加されることが好ましく、これ未満では架橋が不十分でその効果が認められず、また30重量部を越える添加では硬化が進みすぎ高度に架橋された重合体を形成するためインキの吸収が極端に低下することから好ましくない。好ましいエポキシ硬化剤の量としては該ポリマー100重量部に対し1～10重量部の範囲である。

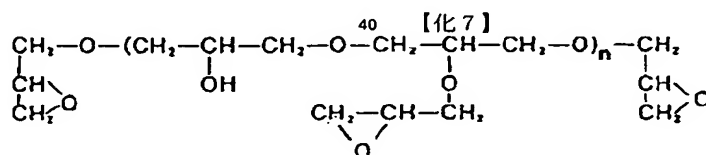
【化5】



【化6】



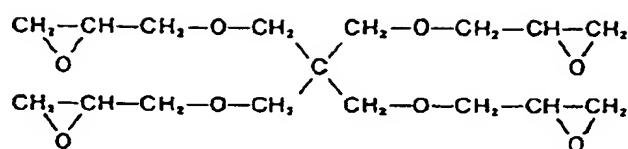
【化7】



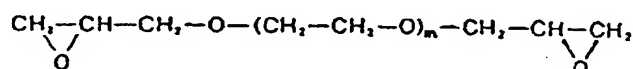
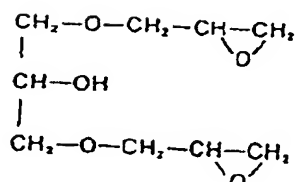
【 0 0 3 8 】

【化8】

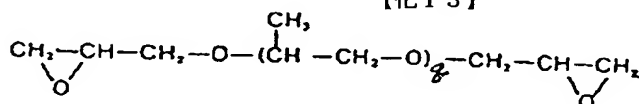
16

CC1(C)C(=O)N(CCCOC2COC2)C(=O)N(CCCOC3COC3)C1=O[illegible]

【化 1 2】



【化 1 3】



する。

【0048】 実施例1～5

表 1 に示すような組成での重合体を合成し、各々の重合体を 10 重量%水溶液としてポリエチレンで表面を被覆した紙 (RC 紙) 上に乾燥膜厚が約 10 ミクロンとなるように塗工し乾燥した。形成されたインキ吸収層の表面光沢を光沢度計 (グロスチェッカ、堀場製作所製) で測定したところいづれの場合においても 70 以上の高い光沢度を示した。この塗工層上にさらにオーバーコート塗液として下記の組成の塗液を塗布量 (ウェット塗布量) が 6 g/m^2 となるように塗工し乾燥させインキジェット用被記録材とした。

【 0 0 4 9 】

【実施例】 以下実施例により本発明をさらに詳細に説明 50

サイリシア 358 (富士シリシア化学(株)製 シリカ微粒子、平均粒子径 1.8 ミクロン) 1.0 g

ビニロール 30 (昭和高分子(株)製 ポリ酢酸ビニルクロトン酸共重合体) 0.5 g (固形)

メタノール

70.0 g

得られた被記録材をキャノン社製フルカラーインキジェットプリンターピクセルジェットを使用して印字を行い表 2 に示すような結果を得た。

【0050】比較例 1～5

比較として上記オーバーコート塗液を塗布しない場合の各々の印字結果を同じく表 2 中に比較例として示した。比較例 1～5 では印字されたドットが均一に広がらず、べた画像に著しい濃度むらを生じた。これに対し実施例ではいずれの場合にも表面光沢が 30 以上の光沢感に優れかつ解像度、べた部印字濃度の均一性に優れブロッキ

ングの発生も認められない良好な被記録材であった。また実施例 1～5 で得られた被記録材の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ表面にシリカが離散した形で存在しシリカ粒子間に下層ノポリマー層が露出した状態であることが確認された。画像解析装置によりシリカの表面被覆率を求めたところ約 20% であった。また実施例で得られた被記録材表面を指で擦ったがシリカの脱落は発生せず指による感触ではなめらかな表面であった。

【0051】

【表 1】

重合体	DMAFPA-Q	DMAEMA-Q	VBTCAC	DADMAC	AM	HEMA	DMAFPA
1	40	0	0	0	35	20	5
2	10	35	0	0	45	0	10
3	0	0	50	0	50	0	0
4	0	0	0	50	50	0	0
5	50	0	0	0	50	0	0

20

【0052】表 1 中、DMAFPA-Q=ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる 4 級化物 (トリメチル-3- (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウム クロライド)、DMAEMA-Q=ジメチルアミノエチルメタクリレート (トリメチル-2- (メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウム クロライド)、VBTCAC=p-ビニルベン

ジルトリメチルアンモニウムクロライド、DADMAC=ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、AM=アクリルアミド、HEMA=2-ヒドロキシエチルメタクリレート、DMAFPA=ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを表す。

【0053】

【表 2】

実施例	重合体	べた部均一性	解像度	光 沢	ブロッキ性
1	1	○	○	○	○
2	2	○	○	○	○
3	3	○	○	○	○
4	4	○	○	○	○
5	5	○	○	○	○
比較例					
1	1	×	○	○	×
2	2	×	○	○	×
3	3	×	○	○	×
4	4	×	○	○	×
5	5	×	○	○	×

【0054】比較例 6～10

表 1 に示した重合体 1～5 を実施例 1 と同様に RC 紙上に塗布、乾燥した後、下記の処方で示す塗液をオーバー比較用オーバーコート層用塗液

サイリシア 358

ポリビニルアルコール (クラレ製、PVA103)

純水

10 g

8 g

100 g

この場合印字を行ったところべた部の印字品質は良好であったものの被記録材の表面全面がシリカで被覆されており表面光沢度は 20 未満で光沢がなく解像度の低い印字結果であった。さらにこの場合の被記録材表面を指で

コート層として乾燥膜厚が約 2 ミクロンとなるように上記重合体層上に塗布乾燥し被記録材とした。実施例 1 と同様に印字評価を行ったところ表 3 に示す結果を得た。

擦ると簡単にシリカが脱離し、表面が粉っぽい感触をえ好ましいものではなかった。

【0055】

【表 3】

比較例	重合体	べた部均一性	解像度	光 沢	ブロッキング性
6	1	○	×	×	○
7	2	○	×	×	○
8	3	○	×	×	○
9	4	○	×	×	○
10	5	○	×	×	○

【0056】実施例6～10

表4に示すような組成での重合体を合成し各々の重合体を10重量%水溶液とし、さらに化5で示すエポキシ硬化剤を重合体に対し10重量%添加した水溶液を塗液として、これらを水性下引き処理を施した100ミクロン

サイリシア435（富士シリシア化学製、シリカ微粒子、平均粒子径2.5ミクロン）
 アルコール可溶性ポリマーA～E
 メタノール

ここで水に不溶性／アルコール可溶性ポリマーとして、A＝ポリアセタール樹脂（積水化学製、BM-5）、B＝酢ピーククロトン酸（95：5重量比）共重合体、C＝アルコール可溶性ナイロン（帝国化学製、トレジンEF-30T）、D＝エチレンービニルアルコール共重合体（日本合成化学製、ソワノール30T）、E＝ポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）を使用した。得られた被記録材は表面がシリカにより約20%程度被覆されており、これをキャノン社製フルカラーインキジェットプリンターピクセルジェットを使用して印字を行ったところ表5に示すような結果を得た。

【0057】比較例11～15

比較として先の比較例6～10で使したオーバーコート層用塗液を使用して本実施例と全く同様にして乾燥膜厚が約1ミクロンとなるように表4で得られた重合体塗布層上に同様に塗布乾燥して得られた被記録材を比較例

厚みのポリエステルフィルム上に乾燥膜厚が約10ミクロンとなるように塗工し乾燥した。40℃の温度で1昼夜加温した後この塗工層上にオーバーコート用塗液として下記の組成の塗液を塗布量（ウェット塗布量）が10g/m²となるように塗工し乾燥させ被記録材とした。

1. 0g
 0.8g（固形）
 70.0g

11～15とした。比較例の場合、被記録材表面の90%以上がシリカで覆われており透明性はきわめて低いものであった。さらに印字画像上に水滴をたらし、これを指で擦ることにより染料の定着性を評価したところ染料が簡単に溶出し擦られた部分に染料が付着して汚染を生じた。一方、本実施例で得られた被記録材は良好な印字画質および透明性を示し、かつ記録画像上に水滴をたらし指で擦るような定着性および耐水性試験を行っても染料の溶出は発生せずきわめて耐水性に優れた被記録材であった。同様にRC紙上に同様の構成の被記録層を設けた被記録材を作成したが同様の良好な印字特性および耐水性を示すとともに光沢度が30以上の光沢感の非常に優れたものであった。

【0058】

【表4】

重合体	DMAAA-Q	DMAEMA-Q	VBIMAC	DADMAC	IPAM	HEMA	DMAEMA
6	35	0	0	0	35	20	10
7	10	35	0	0	45	0	10
8	0	0	40	0	40	10	10
9	0	0	0	30	50	10	10
10	35	0	10	0	40	10	5

表4中、IPAM＝イソプロピルアクリルアミド、DMAEMA＝ジメチルアミノエチルメタクリレートを表す。

【0059】

【表5】

実施例	ポリマー	耐水性	べた部均一性	解像度	透明性	ブロッキング性
6	6/A	○	○	○	○	○
7	7/B	○	○	○	○	○
8	8/C	○	○	○	○	○
9	9/D	○	○	○	○	○
10	10/E	○	○	○	○	○
比較例						
11	6/PVA	×	○	×	×	○
12	7/PVA	×	○	×	×	○
13	8/PVA	×	○	×	×	○
14	9/PVA	×	○	×	×	○
15	10/PVA	×	○	×	×	○

【0060】上記表2、表3、及び表5中の評価項目の評価方法及び評価結果の定義は以下の通りである。

べた部均一性

イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各単色及び

それらの重色について目視判断。○：インクのよりやあふれがなく均一ベタ、×：インクがよったりあふれたりしてざらついたベタ。

解像度

線幅及び間隔が $125\mu\text{m}$ の細線を目視判断。○：線と線が明瞭に分かれて見える、×：にじみにより線が太りくっついて見える。

光沢

目視及び光沢度にて判断。○：光沢感があり、光沢度は 30 以上、×：光沢感がなく、光沢度は 30 未満。

ブロッキング性

被記録材の表裏を重ね合わせ $0.5\text{kg}/100\text{cm}^2$ の圧力をかけ 20°C 、65%RH の室内に 24 時間放置。

○：ブロッキングなし、×：ブロッキングが発生。

耐水性

印字画像上に水を落とし、1 分後に布で拭き取る。○：塗層の剥がれがなく、印字画像の脱色やにじみも認められない。×：塗層の剥がれあるいは印字画像の脱色やにじみが認められる。

透明性

目視判断。○：透明で印字画像の彩度が高い、×：透明性が低く、印字画像が濁って見える。

10

【0061】

【発明の効果】本発明により印字品質の良好な光沢および透明性に優れた耐水性のあるインキジェット記録用被記録材が得られる。

20

30

40

50